

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФАЗ $(\text{La,Sr})_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-\delta}$

Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности получения, измерение электрических свойств и определение состава по кислороду фаз $(\text{La,Sr})_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-\delta}$ с тетрагональной структурой типа K_2NiF_4 , которые могут быть перспективны для практического применения в ТОТЭ, кислород-проницаемых мембранах и катализаторах.

Для этой цели были синтезированы следующие 6 составов: $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$. Синтез проводили по глицерин-, глицин- и цитратно-нитратным технологиям. Обнаружено, что наиболее подходящей методикой синтеза данных твердых растворов является цитратная технология, требующая меньших затрат времени на отжиг для получения однофазных образцов, согласно которой после разложения цитратного прекурсора и его отжига при 1000°C , образцы прессовали в виде брусков и спекали при $1370\text{--}1400^\circ\text{C}$ в течении 12 часов на воздухе. Относительная плотность спеченных образцов не превышала 90%.

Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически. Абсолютное содержание кислорода определяли методом обратного ди-хроматометрического титрования, а относительно содержание в зависимости от температуры – методом ТГА. Общую электропроводность и коэффициенты термо-эдс измеряли на воздухе как функции температуры в интервале от 25°C до 1100°C с использованием четырех-контактного метода на постоянном токе

По данным РФА установлено, что все полученные образцы изоструктурны родоначальнику ряда $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (пр. гр. $I4/mmm$).

Исследование общей электропроводности для четырех составов $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ выявило активационный характер изменения электропроводности с температурой со значениями энергии активации 20 кДж/моль, 40 кДж/моль, 9 кДж/моль и 9 кДж/моль соответственно, что подтверждает полупроводниковый характер проводимости. Положительные значения термо-эдс, наблюдаемые для всех составов за исключением $\text{LaSrNi}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{4-\delta}$, могут свидетельствовать о преимущественно дырочном типе проводимости. Наибольшими значениями общей электропроводности порядка 250-300 См/см в интервале $400\text{--}1100^\circ\text{C}$ облада-

ли составы $\text{La}_{1,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$, что на порядок больше значений для других составов и недопированного $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$.

Методом обратного дихроматометрического титрования установлено, что все исследуемые составы являются кислороддефицитными фазами, общий состав которых может быть выражен формулой $(\text{La},\text{Sr})_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-\delta}$. Максимальное значение относительной кислородной нестехиометрии на воздухе, определенное методом ТГА для состава $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$, не превышает 0.02 при 1100°C в сравнении с комнатной температурой.

Таким образом, с точки зрения общей электропроводности, наиболее перспективными материалами для катодов ТОТЭ из исследуемой системы, являются два состава $\text{La}_{1,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» и гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$

Гребнева А.А., Булатов Н.К., Жукова Л.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Интерес к гидрохимически синтезированным твердым растворам хлорид-бромид серебра $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$ обусловлен тем, что они служат эффективным сырьем при выращивании монокристаллов для ИК-волоконной оптики. Перспективным новым методом гидрохимического синтеза $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$ является метод кислотного воздействия на индивидуальные галогениды (КВИГ), в основе которого лежит явление изотермического преобразования индивидуальных $\text{AgCl}(\tau^0)$ и/или $\text{AgBr}(\tau^0)$ в твердый раствор под влиянием жидкой смеси хлористо- и бромистоводородной кислот $\{\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{HBr}\}(\text{ж})$.

Построена термодинамическая модель гидрохимического синтеза твердых растворов $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\tau)$ по методу КВИГ. Её математическая форма имеет следующий вид:

$$c_{\text{Br}^-,0}^{(\text{ж})} = \left(c_{\text{Cl}^-,0}^{(\text{ж})} - c_0^{(\text{зар})} \left(N_{\text{AgBr},0}^{(\tau^0)} - N_{\text{AgBr},\text{рав}}^{(\tau)} \right) \right) \times$$